

2127171
3mk
75
Cat
Topaz

Über die Pyroelektricität anscheinend centrisch-symmetrischer Krystalle und über die Krystallisation der Alaune und des Topases

von

J. Beckenkamp

Mit 6 Figuren im Text



Sonderabdruck aus: »Zeitschrift für Krystallographie usw.« XLIV. Band, 4. u. 5. Heft

Leipzig
Wilhelm Engelmann
1908

Inhalt des 4. u. 5. Heftes.

	Seite
XXI. <i>W. T. Schaller</i> , Calcitkrystalle mit neuen Formen. Mit Tafel V . . .	321
XXII. <i>Fr. Plzák</i> und <i>V. Rosický</i> , über Fichtelit von Borkovic in Böhmen. Mit 4 Textfiguren	332
XXIII. <i>B. Mauritz</i> , über den Pyargyrit von Hiendalaencina in Spanien. Mit Tafel VI, Figur 1—4	344
XXIV. <i>S. Stevanović</i> , Covellin (Kupferindig) und Enargit von Bor in Serbien. Mit Tafel VI, Figur 5—8	349
XXV. <i>J. Beckenkamp</i> , über die Pyroelektricität anscheinend centrisch-symmetrischer Krystalle und über die Krystallisation der Alaune und des Topases. Mit 6 Textfiguren	355
XXVI. <i>W. Jsküll</i> , über den Rhodisit vom Flusse Aßkys. (Bergbezirk Minusinsk in Sibirien). Beiträge zur Kenntnis seiner chemischen Constitution und Verwitterung	370
XXVII. <i>G. Smolař</i> , die Messung der Kantenwinkel mittels eines Verticalilluminators am Reflexionsgoniometer. Mit 2 Textfiguren	390
XXVIII. <i>V. Goldschmidt</i> und <i>B. Mauritz</i> , über Kalomel. Mit Tafel VII u. VIII	393
XXIX. <i>V. Goldschmidt</i> , über Quarz. Mit Tafel IX	407
XXX. <i>B. Goßner</i> , Beiträge zur Kenntnis der Isomorphie	417
XXXI. <i>Auszüge</i> .	
1. <i>J. H. van't Hoff</i> , Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der oceanischen Salzablagerungen	519
2. <i>H. Moissan</i> , neue Untersuchungen über die künstliche Bildung des Diamanten	522
3. <i>M. Blondel</i> , Krystallform der Sesquioxypyplatinschwefelsäure und des sesquioxypyplatinschwefelsauren Natriums	523
4. <i>G. Wyrouboff</i> , Krystallform von cis-Orthocyclohexandiol und trans-Orthocyclohexandiol	524
5. <i>M. Trautz</i> , Studien über Chemilumineszenz.	525
6. <i>N. Slatoveratsky</i> und <i>G. Tammann</i> , erweichen Krystalle in der Nähe ihres Schmelzpunktes?	525
7. <i>M. Kacch</i> und <i>F. Möschlin</i> , Krystallform des Cinnamal-Kampfers	526
8. <i>A. Fock</i> , krystallographische Untersuchung von Doppelsalzen	526
9. <i>A. Osann</i> , über die Krystallform des formaldehydsulfoxylsauren Natriums (Rongalit C.)	527
10. <i>O. C. Farrington</i> , Krystallform von bis-Acetolmethylalkoholat	528
11. <i>K. Busz</i> , Krystallform des Lepranthins	528
12. <i>E. Erlenmeyer</i> und <i>F. Stoop</i> , Krystallform des Serins	529
13. <i>S. L. Penfield</i> und <i>F. H. Heath</i> , Krystallform von Berylliumoxalat-Trihydrat	529
14. <i>H. C. Mc. Neil</i> , die Constitution gewisser natürlicher Silicate	529
15. <i>E. T. Allen</i> und <i>W. P. White</i> , über Wollastonit und Pseudowollastonit, polymorphe Formen von Calciummetasilicat	531
16. <i>J. S. de Lury</i> , Kobaltinorkommen im nördlichen Ontario, Canada	532
17. <i>C. W. Knight</i> , ein neues Vorkommen von Pseudoleucit	532
<i>T. T. Read</i> und <i>C. W. Knight</i> , die Rückbildung von Sodaleucit	533
18. <i>W. P. Headen</i> , einige phosphoreszierende Calcite vom Fort Collins, Color., und von Joplin, Mo.	533
19. <i>J. W. Mallet</i> , ein Steinmeteorit von Coon Butte, Arizona	534
20. <i>G. P. Merrill</i> , über einen neuen Steinmeteoriten von Modoc, Scott County, Kansas	534

(Die Fortsetzung des Inhalts befindet sich auf der dritten Seite des Umschlages.)

XXV. Über die Pyroelektricität anscheinend centrisch-symmetrischer Krystalle und über die Anomalien der Alaune und des Topases.

Von

J. Beckenkamp in Würzburg.

(Mit 6 Textfiguren.)

I.

Über centrisch-symmetrische Pyroelektricität.

W. Voigt bemerkt¹⁾ in bezug auf meine Untersuchungen von centrisch-symmetrischen Krystallen:

»Beobachtungen von Beckenkamp an Aragonit und Baryt nach der Kundtschen Methode stimmen in ihren Resultaten im allgemeinen mit den von Hankel erhaltenen überein.« »Wiederholt hat sich Beckenkamp mit der Erklärung der Pyroelektricität überhaupt und derjenigen der centrischen Wirkungen insbesondere beschäftigt«, »wesentlich ist allein, daß er alle Pyroelektricität im Grunde als polar betrachtet und überall, wo er dergleichen an scheinbar holoëdrischen Krystallen antrifft, Zwillingsbildung voraussetzt. So ist ihm z. B. jeder Aragonit- und Barytkrystall ein Complex von acht hemimorphen Individuen.« In einer Fußnote fügt W. Voigt hinzu: »freilich scheinen manche Betrachtungen hiermit nicht vereinbar; insbesondere operiert die Theorie in Wiedem. Ann. 1897, 61, 600 mit centrisch geladenen Molekülen«.

Vergleichen wir damit den Wortlaut²⁾ der von mir gegebenen Deutung der Beobachtungen am Baryt und Aragonit.

»Den Beobachtungen entsprechend haben wir für einen sehr kleinen Würfel, dessen Flächen den drei Pinakoiden (100), (010) und (001)

1) Verhandl. d. k. Ges. d. Wiss. zu Göttingen 1905, S. 399 u. 400.

2) Diese Zeitschr. 1897, 28, 91.

parallel gehen, die allgemeinste Annahme gemacht, daß zu jeder Fläche eine normale und zwei tangential elektrische Kraftlinien gehören. Die auf der (senkrecht zur a -Axe gelegenen) $+x$ -Fläche zum Ausdruck kommenden elektrischen Kräfte seien x_x, y_x, z_x ; auf der $+y$ -Fläche seien dieselben y_y, z_y, x_y ; auf der $+z$ -Fläche entsprechend z_z, x_z, y_z .«

»Nach den bisherigen Beobachtungen scheint es aber nicht ausgeschlossen, daß für die centrisch-symmetrischen Krystalle die drei Kräfte x_x, y_y, z_z gleich Null zu setzen sind. Geschieht dies, dann bleibt der einfache Barytkrystall auch in elektrischer Hinsicht centrisch-symmetrisch; d. h. jede durch das Symmetriecentrum gelegte Gerade trifft zu beiden Seiten in gleichem Abstände vom Centrum gleichwertige Punkte des Krystalles.«

Bei solchen Körpern, welche schon äußerlich hemimorph erscheinen, muß eine die polare Pyroelektricität im gewöhnlichen Sinne bedingende normale Kraft x_x , oder y_y oder z_z in den Vordergrund treten.

Dieselbe Annahme, daß beide Arten, polare und centrisch-symmetrische Erregung, an einem und demselben Minerale neben einander bestehen können, macht auch Voigt. Er schreibt 1): »Die wirklich centrische Pyroelektricität ist also — ebenso und aus ähnlichen Gründen wie die Doppelbrechung des Lichtes — eine speciell krystallographische Erscheinung, wobei obendrein das reguläre System ausfällt. Sie ist natürlich keineswegs an die centrische Symmetrie gebunden und kann bei acentrischen Krystallen neben der acentrischen auftreten.«

Vielleicht unterscheidet sich meine Auffassung allerdings insofern von der Voigts, daß ich auf Grund meiner namentlich in der letzten Zeit gesammelten Erfahrungen der Ansicht zuneige, daß allen krystallisierten Körpern nicht nur centrische, sondern auch acentrische elektrische Kräfte zukommen; daß bei den gewöhnlich centrisch-symmetrisch ausgebildeten Krystallen die ersteren, bei den gewöhnlich hemimorph ausgebildeten die letzteren graduell überwiegen. Dieser Auffassung könnte freilich entgegengehalten werden, daß die pyroelektrische Erregbarkeit der anscheinend centrisch-symmetrischen Krystalle nicht nur von einer Mineralart zur anderen, sondern auch bei derselben Mineralart von einem Vorkommen zum anderen bedeutende Schwankungen erkennen läßt, und daß deshalb die centrisch-pyroelektrische Erregbarkeit eines bestimmten Vorkommens vielleicht nur eine »Ausnahmeerscheinung« darstelle.

Diesem Bedenken gegenüber machte ich jedoch geltend 2): »Graduelle Unterschiede der pyroelektrischen Erregbarkeit bestehen auch bei solchen

1) S. 447.

2) Diese Zeitschr. 36, 478.

Krystallen, deren geometrische Hemimorphie außer Frage steht. Auffallend groß sind dieselben z. B. beim Quarz.«

Auch Voigt betrachtet die centrische Erregbarkeit nicht als eine Ausnahmeerscheinung. Er schreibt¹⁾: »Angesichts der bedeutenden quantitativen Unterschiede, welche die polare elektrische Erregbarkeit des Turmalins je nach dem Vorkommen zeigt, könnten starke quantitative Verschiedenheiten der Erregbarkeit centrischer Krystalle nicht allzusehr überraschen.« »Die großen qualitativen Unterschiede bieten aber natürlich für die Deutung eine gewisse Schwierigkeit.«

Diese letztere Schwierigkeit ist nach meiner Auffassung nur ein Beweis dafür, daß die betreffenden Körper zwillingsartige Aggregate darstellen, und nicht immer die gleichen Seiten nach außen kehren. Dafür spricht auch das Verhalten dünner Spaltungslamellen, auf welches ich früher hingewiesen habe²⁾: »Das Vorherrschen der positiven Elektrizität auf der einen Basisfläche, der negativen auf der anderen bei dünnen Spaltungslamellen folgt dann daraus, daß auf jener durch Zwillingsbildung in der Mitte die tangentialen positiven Pole zusammenstoßen, auf dieser die negativen.«

Bezüglich der Erklärung der von mir aus den Beobachtungen nachgewiesenen centrischen Erregung bemerkte ich³⁾: »daß die Theorie im vorliegenden Falle keine Pyroelektricität kennt, ist die Folge einer für diesen Fall zu engen Grundvorstellung über die elektrische Anordnung bei dem elementaren Würfel, von welcher die Fundamentalgleichungen abhängen.«

Gerade die von mir behauptete, paradox erscheinende centrische Polarität war wohl die Ursache, daß manche Fachgenossen in meinen Beobachtungen nur zufällige Anomalien sehen wollten, während andere dieselben durch die jetzt auch von Voigt zur Erklärung der pyroelektrischen Erregungen angenommenen chemischen Beimengungen zu erklären suchten⁴⁾.

II.

Über die centrisch-symmetrische Baryt- und Aragonitmasse.

Bezüglich meiner Behauptung, die allseitig ausgebildeten Aragonit- und Barytkrystalle seien Zwillingsaggregate, bemerkt Voigt: »Eine Stütze für diese Anschauung findet er in kleinen Dissymmetrien an Ätzfiguren bei sehr kräftigem Ätzen, — Wahrnehmungen, die von anderer Seite bestritten werden.« — Hierzu muß ich bemerken: daß ein allseitig ausgebildeter Aragonit- oder Barytkrystall einen Complex aus acht Individuen darstellt,

1) S. 397.

2) Diese Zeitschr. 28, 92.

3) Ebenda 28, 90.

4) Ebenda 34, 477.

ist nicht Hypothese, sondern unmittelbare Beobachtung. Ebenso wenig beruht die von mir behauptete übereinstimmende centrische, aber nicht rhombisch-holoëdrische Symmetrie der Pyroëlektricität und der Ätzfiguren der homogenen Partien von Aragonit und Baryt auf einer Hypothese, sondern auf unmittelbarer Beobachtung. Eine nicht zu rechtfertigende Hypothese aber ist es, für die homogene Masse der einfachen Individuen die Symmetrie der Oberfläche des ganzen Complexes zu postulieren. Dieser zerfällt sowohl infolge der Anwachspyramiden als auch infolge der Ätzfiguren in verschiedene Teile.

Ich selbst habe die Ätzfiguren an mehreren hundert Präparaten, und zwar immer in der gleichen Gesetzmäßigkeit, beobachtet, und dabei unterschieden zwischen normalen Ätzfiguren, welche der Symmetrie der rhombischen Holoëdrie entsprechen, und anomalen¹⁾, welche mit dieser nicht übereinstimmen. Die ersteren habe ich auf die Anordnung der Moleküle, die letzteren auf die elektrischen Ladungen der Moleküle zurückgeführt²⁾. Genau in der gleichen Weise wurden die anomalen Ätzfiguren am Aragonit später beschrieben von F. Westhoff³⁾ und Viola⁴⁾. Am Baryt wurden unmittelbar nach meiner ersten Mitteilung darüber von J. Valentin⁵⁾ natürliche, also wohl sicher nicht durch »sehr kräftiges Ätzen« hervorgebrachte, anomale Ätzfiguren beobachtet, desgleichen etwas später von E. Sommerfeldt⁶⁾. Alle diese Beobachtungen lassen dieselbe Felderteilung erkennen.

Daß sowohl bei den künstlichen als bei den natürlichen Ätzfiguren von Baryt und namentlich von Aragonit die normalen Figuren bedeutend überwiegen, und letztere oft nur sehr schwierig oder gar nicht zu erkennen sind, hängt damit zusammen, daß bei beiden Mineralien mehr die Verteilung der Massenpunkte im Raume zur Geltung kommt, während z. B. beim Quarz die elektrische Ladung der Moleküle bedeutend größeren Einfluß auf die Ätzfiguren hat.

Daß tatsächlich die Aragonitgruppe nicht rhombisch-holoëdrische Symmetrie besitzt, bestätigt ferner das von mir beschriebene Vorkommen von Strontianit am Kaiserstuhl⁷⁾. Ein Teil der Krystalle ist spießig ausgebildet und entspricht so vollkommen dem Aragonit, daß er bis dahin für Aragonit gehalten wurde; ein anderer, ebenso häufiger Teil dagegen ist hemimorph ausgebildet. Diese Beobachtung kann nicht anders erklärt werden, als

1) Die Bezeichnung »anomal« halte ich zwar nicht für entsprechend; sie mag aber der Kürze halber beibehalten werden.

2) Diese Zeitschr. 28, 94 ff.

3) Vergl. diese Zeitschr. 35, 488.

4) Ebenda 30, 63.

5) Ebenda 15, 576.

6) Ebenda 34, 477.

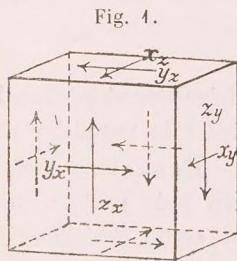
7) Ebenda 4888, 14, 67.

durch die Annahme, daß die ersteren Krystalle ein Zwillingsaggregat darstellen aus Individuen der letzteren Art.

Die Aggregatstructur der rings ausgebildeten Aragonit- und Barytkrystalle geht endlich ganz unzweifelhaft aus den pyroelektrischen Beobachtungen Hänkels hervor¹⁾. Die beiden Axenenden eines rings ausgebildeten Krystalles zeigen stets gleichnamige Elektricität. Wird aber ein prismatischer Krystall, der etwa an seinen natürlichen Enden positiv ist, durchbrochen, so erscheint am Bruchende je nach seinem Abstände von den beiden Enden negative, oder schwach positive Elektricität. So kann sich ein homogener Krystall auch unter der Annahme centrisch-symmetrischer Erregung niemals verhalten. Diese Beobachtungen beweisen ohne jeden Zweifel, daß der Krystall eine Homogenitätsgrenze besitzt, also einen Zwilling darstellt. Erfolgt der Bruch in unmittelbarer Nähe der Zwillingsgrenze, dann verhalten sich die beiden natürlichen Enden entgegengesetzt wie die beiden Bruchstellen. Liegt der Bruch dem einen Ende näher als die Zwillingsgrenze, so hat nur dieses Ende die entgegengesetzte Elektricität von derjenigen der zugehörigen Bruchfläche.

Daß ein rings ausgebildeter Aragonit- oder Barytkrystall einen zwillingsartigen Complex aus mehreren Teilen darstellt, ist somit durch alle nur irgend möglichen Beobachtungsmethoden unzweifelhaft festgelegt.

Meine Untersuchungen²⁾ über das pyroelektrische Verhalten von Baryt (und Aragonit) führten zu folgendem Resultate: Bezeichnen wir durch Pfeilrichtungen die positiven elektrischen Kraftlinien, welche gleichzeitig auch die Richtungen angeben, nach welchen die anomalen durch K_2CO_3 erhaltenen Ätzfiguren von den normalen Figuren aus vorrücken, dann gibt das in Fig. 4 angedeutete Elementarparallelepipedon die Orientierung der tangentialen Kraftrichtungen; wenn normale Kraftrichtungen bei beiden Mineralien nicht berücksichtigt werden, dann ist das System centrisch-symmetrisch. Obwohl aber die drei Ebenen der Kraftrichtungen auf einander senkrecht stehen³⁾, so kann das System nach der üblichen Nomenclatur nicht als rhombisch-holoëdrisch, sondern nur als »triklin« bezeichnet werden, weil es weder eine Ebene, noch eine Axe der Symmetrie



1) Vergl. diese Zeitschr. 1894, 19, 252 u. 259 und 1897, 28, 78.

2) Diese Zeitschr. 28, 78 ff.

3) Von dem in dieser Zeitschr. 36, 468 mitgeteilten Resultate, daß das Elementargitter des Baryts nur annähernd rhombisch ist, ist im nachfolgenden abgesehen, da diese Tatsachen hier nicht in Betracht kommen.

dung die Polarität y_z zurück; diese Krystalle sind deshalb gestreckt nach der a -Axe, die anomalen Ätzfiguren folgen fast ausschließlich den Kraftrichtungen x_z und z_x (Fig. 4).

Fig. 3.

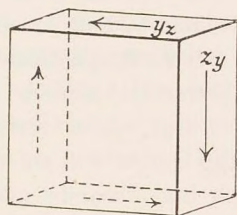
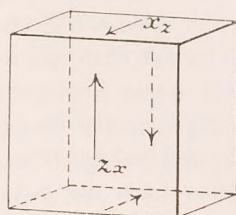


Fig. 4.



Beim Aragonit habe ich zuerst ganz analog nur anomale Ätzfiguren nach x_z und z_x beobachtet; die von mir untersuchten Krystalle entsprachen also der zweiten Abteilung des Baryts. Nach den Angaben¹⁾ von v. Ebner über seine nur an ganzen Aragonitkrystallen beobachteten Ätzfiguren muß dessen Material dagegen Ätzfiguren nach y_z und z_y geliefert haben, entsprechend der ersten Abteilung des Baryts.

Eine vollständige Trennung der beiden Abteilungen besteht zwar nicht, jedoch beobachtete ich an einem Krystalle der einen Art immer nur ganz wenige und kleine Partien der anderen Art.

Auf Grund der Ätzfiguren sollte man hiernach den Baryt und den Aragonit für monoklin halten; und tatsächlich hat Viola²⁾ am Aragonit schöne natürliche Ätzfiguren beobachtet, infolge deren er den Aragonit in das monokline System einzuordnen veranlaßt wurde, und zwar war bei diesem Vorkommen (010) Spiegelebene; die Krystalle entsprechen somit der zweiten Abteilung des Baryts.

Die Barytkrystalle sind in der Regel an einem Ende derjenigen Axe,

Fig. 5.

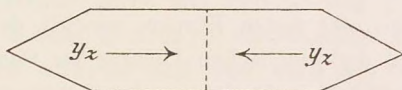
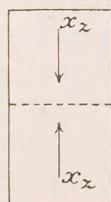


Fig. 6.



nach welcher sie verlängert sind, aufgewachsen. Sind sie in anderer Weise aufgewachsen, dann haben sie in der Regel eine Homogenitätsgrenze und

¹⁾ Vgl. diese Zeitschr. 19, 252.

²⁾ Diese Zeitschr. 28, 320 und 30, 63.

zwar in der ersten Art nach (010) (Fig. 5), die der zweiten Art nach (400) (Fig. 6). Selten fehlen diese beiden Grenzen. Fehlen sie, dann sind die Krystalle der ersten Art an beiden Enden der b -Axe von verschiedenen Flächen umgrenzt. Infolge der stets vorhandenen Zwillingsbildung nach (001) zeigen die anomalen Ätzfiguren auf (001) und auf (00 $\bar{1}$) nach demselben Ende der b -Axe. Wenn nun die Zwillingsbildung nach (400) sich so häufig wiederholt, daß der Krystall, von der Zwillingsgrenze nach (001) abgesehen, als quasi homogener Körper betrachtet werden kann, oder wenn eine entsprechende Gruppenbildung vorliegt, dann verhält sich ein derartiger Krystall bezüglich seiner Oberfläche genau wie ein rhombischer Krystall, welcher nach der b -Axe hemimorph ist. Dasselbe gilt aber auch für die zweite Abteilung der Barytkrystalle in dem entsprechenden Falle bezüglich der a -Axe. Beide Arten von Krystallen sind verschiedentlich beobachtet worden, aber gerade der Umstand, daß man hemimorphe Krystalle nach der b -Axe und solche nach der a -Axe fand, war die Ursache, daß man dieselben als »Verzerrungen« bezeichnet hat, »welche zufälligen störenden Einflüssen ihre Entstehung verdanken«¹⁾. Wollte man bei diesen Krystallen von Störungen sprechen, so müßte man auch die gewöhnliche Ausbildungsweise, bei welcher die Krystalle an einem Ende aufgewachsen waren, als gestört bezeichnen, weil bei diesen und zwar in beiden Abteilungen, der antiloge Pol durch das Anwachsen an der Ausbildung verhindert wurde, und nur der frei herausragende analoge Pol sich entfalten konnte.

Das S. 359 erwähnte pyroelektrische Verhalten von Bruchstücken bedarf hiernach keiner weiteren Erklärung.

III.

Kinetische Erklärung der Polarität des Elementarparallelepipedons.

Zur Erklärung der aus der Beobachtung gewonnenen Eigenschaften des Elementarparallelepipedons ging ich von folgender Überlegung aus.

Daß die kinetische Theorie der festen Körper, speciell der Krystalle, als eine notwendige Ergänzung der kinetischen Theorie der Gase postuliert werden muß, dürfte wohl nicht beanstandet werden; ebensowenig, daß die kleinsten materiellen Teile der festen Körper infolge ihres Wärmeinhaltes Vibrationen, und zwar im Gegensatze zu den Gasmolekülen, in geschlossenen Bahnen ausführen müssen. Auf diesen Postulaten fußend setze ich voraus, daß auch der die kleinsten Massenteile umgebende Äther infolge der Wärmebewegung der Massenteile in geschlossenen Bahnen verlaufende Vibrationen

1) Diese Zeitschr. 17, 322 und 27, 583.

ausführe. Nehmen wir für diese Schwingungen im Äther in erster Annäherung elliptische Bahnen an, so verhält sich die Bahn an verschiedenen Stellen in bezug auf diese Schwingungen verschieden. In bezug auf eine einzelne Schwingung ist die Bahn centrisch-symmetrisch, erfolgen aber mehrere elliptische Schwingungen um einen gemeinsamen Brennpunkt, so addiert sich zu der centrisch-symmetrischen Eigenschaft noch eine polare in der Richtung der größeren Axen der Ellipsen. Ich setze nun ferner voraus, daß diese kinetischen Verschiedenheiten der einzelnen Stellen der Bahn, sei es mit, sei es ohne Vermittelung von Elektronen, auch eine elektrostatische Verschiedenheit bedingen.

IV.

Die Anomalien von Alaun und Topas.

Beim Topas zeigten Friedel und Curie, daß ein Zusammenhang bestehe zwischen der optischen Felderteilung und dem pyroelektrischen Verhalten. Die den Feldern entsprechenden Teile einer basischen Topasplatte werden acentrisch-pyroelektrisch erregt und nur durch die centrische Gruppierung der acentrischen Teile entsteht der Schein einer centrischen Erregung. Diese Beobachtung wurde von K. Mack¹⁾ bestätigt, indem er fand, daß jedes optisch homogene Stück elektrisch polar erregt wird, analog wie ein acentrischer Krystall. In bezug auf die Macksche Erklärung dieser Beobachtung bemerkte ich²⁾: »Mack läßt es allerdings unentschieden, ob dieses Verhalten durch wirkliche Zwillingsbildung oder durch Spannungen veranlaßt werde.« Aber »dieses Verhalten läßt sich offenbar nur dadurch erklären, daß die erwähnten Krystalle wenigstens in elektrischer Hinsicht Zwillinge sind, welche ihre beim Abkühlen positiven Enden nach außen, ihre negativen Enden nach innen kehren«.

R. Brauns dagegen vertritt³⁾ die Ansicht, daß beim Topas die Hauptursache der Anomalien »die isomorphe Beimischung sei, welche die Schwankungen im Winkel der optischen Axen und die optischen Anomalien des Topases hervorruft«. »Daß in den durch isomorphe Beimischungen anomalen Krystallen durch die Beimischung gewisse Druck- oder Zugkräfte auftreten, welche in den zu vorhandenen Krystallflächen gehörenden Anwachskegeln wirksam sind und nach der Symmetrie dieser Flächen das optische Verhalten in dem Bezirk der zugehörigen Anwachskegel ändern.«

W. Voigt bemerkt in bezug auf diese Frage: »In der Mackschen Arbeit wird die ganz verschiedene Symmetrie einer centrisch-optischen Anisotropie und einer polaren elektrischen Erregung nicht auseinander-

1) Diese Zeitschr. 13, 579.

2) Ebenda 4890, 17, 323 u. 324.

3) Die optischen Anomalien der Krystalle 4894, 344 und 343.

gehalten, und derselbe Fehler findet sich auch in der Preisschrift von Brauns über optische Anomalien.« »Mack vertritt die Anschauung, daß die Flächen, in denen scheinbare Ladungen auftreten, die geometrischen Orte ausnahmsweise starker Spannungen darstellen; indessen der Deformations- oder Spannungszustand eines Volumelementes ist nach der Lehre der Elasticitätstheorie centrisch-symmetrisch, er kann also nicht in einem centrisch-symmetrischen Krystalle einen polaren Zustand hervorrufen.« In der Ansicht, daß die pyroelektrische Erregung des Topases nicht durch Spannungen erklärt werden kann, stimmt also Voigt mit der von mir ausgesprochenen Ansicht überein. Bezüglich meiner weiteren Folgerung jedoch, daß die Erscheinungen am Topas als Zwillingsbildung zu deuten seien, macht Voigt geltend, »daß die heterogenen Teile des Topases in ihrer gegenseitigen Orientierung nur um wenige Grade von einander abweichen, und direct neben solchen, deren optische Symmetrie der Krystallform widerspricht, solche liegen, für die beide übereinstimmen«.

Nach Voigt müßte man somit an secundär erhaltene Polarität denken, und da physikalische Ursachen nach der Voigtschen Ansicht (S. 409) kaum in Betracht kommen, so blieben für ihn nur chemische übrig. Bezüglich der Einwirkung fremder chemischer Beimengungen unterscheidet Voigt »zwei fundamental verschiedene Möglichkeiten«, entweder könnte die Beimengung das Krystallmolekül selbst verändern, oder sie könnte als feste Lösung außerhalb des Moleküls bleibend dessen Polarität bedingen. Derartige Ansichten wurden bezüglich der Erklärung der anomalen Ätzfiguren zuerst von Westhoff und später von E. Sommerfeldt vertreten. Ich habe dagegen eingewendet¹⁾, »daß keine Beobachtung eine derartige Hypothese rechtfertigt, daß vielmehr die bekannten Beobachtungen derselben direct widersprechen, indem die aufgenommenen Farbstoffe sich stets der Symmetrie des Wirtes anschließen«.

Dieser Tatsache scheint zu widersprechen, daß schon Biot (1844) angibt, die Krystalle des reinen Kalithonerde-Alauns stets isotrop gefunden zu haben. F. Klocke²⁾ fand diese Angabe bestätigt und beobachtete außerdem, daß »Krystalle, welche aus isomorphen Mischungen verschiedener Alaunarten bestanden, stets stark doppeltbrechend« waren. So z. B. fand er, »daß verschiedene Mischungen aus Kali- und Chromalaun alle Doppelbrechung zeigen, während die Componenten beider isotrop sind«.

Die Erklärung ergibt sich nach meiner Auffassung aus folgender Betrachtung:

Nehmen wir an, die reguläre Gruppe der Alaunmoleküle bestehe in ähnlicher Weise, wie ich für den Christobalit mit großer Wahrscheinlichkeit

1) Diese Zeitschr. **32**, 30 und **36**, 477.

2) N. Jahrb. f. Min. usw. 1880, **1**, 76.

nachgewiesen, aus 24 chemischen Molekülen, von welchen je drei über einer Oktaëderfläche liegen. Gäbe es zwei Alaunarten, deren Molekularvolumina so annähernd congruent wären, daß ein Molekül der einen Art irgend eines der anderen Art in der oktaëdrischen Gruppe zu vertreten imstande wäre, dann müßte auch die isomorphe Mischung optisch-isotrop sein. Keine der 24 Stellungen innerhalb der Oktaëdergruppe hätte dann vor der anderen einen Vorzug, und selbst wenn durch die Anpassung des nicht genau congruenten Molekularvolumens kleine Störungen der regulären Anordnung einträten, dann müßte sich die Gesamtheit der Störungen ausgleichen.

Es können indessen die Molekularvolumina zweier Alaune einander ähnlich sein, ohne daß die Congruenz so groß ist, daß das Molekül der einen Art das der anderen zu vertreten imstande ist. Beide Arten können für sich oktaëdrische Gruppen und völlig isotrope Massen liefern. Der in größerer Menge vorhandene Alaun krystallisiert bei gleicher Löslichkeit der beiden Arten zuerst und schiebt beim Wachsen alle fremden Massen aus dem von ihm beanspruchten Raume nach außen vor sich fort¹⁾. Diese sammeln sich vor dem wachsenden Krystalle mehr und mehr an, bis sie selbst überwiegen und auskrystallisieren. So bilden sich abwechselnd Lamellen der beiden Alaunarten parallel zu den Umgrenzungsflächen.

Sowohl die Bildung der dreigliederigen Gruppe mit genau trigonaler Axe als auch die genau reguläre Ausgleichung der Abweichung der Dimensionen der dreigliederigen Gruppe von genau regulären Verhältnissen setzt voraus, daß keines der 3 bezüglich 24 Moleküle gegenüber irgend einem der anderen eine Sonderstellung einnehme. Dies gilt aber bei den Lamellen für alle diejenigen Gruppen nicht, deren Abstand von den Lamellengrenzen nicht genügend groß im Verhältnisse zur molekularen Wirkungssphäre ist. Für solche Gruppen kann auch bei annähernd oktaëdrischer Gruppierung doch nur diejenige Symmetrie des regulären Systems bestehen, welche der Flächensymmetrie derjenigen regulären Form zukommt, deren Flächen die Lamellen parallel sind.

Die Lage und Orientierung eines Moleküls wird aber außerdem nicht nur durch die zur gleichen Gruppe gehörigen Moleküle bedingt, sondern auch durch die Netzebenen, welchen dasselbe angehört. Ist nun eine Lamelle sehr dünn, so werden diejenigen Netzlinien bei der Orientierung eines Moleküls bevorzugt, welche der Lamelle parallel gehen. Die Gruppen haben dann natürlich nicht mehr die volle reguläre Symmetrie, sondern nur noch die einer der Lamelle parallelen Fläche einer regulären Form.

Die Annahme eines mechanischen Druckes oder Zuges im

1) Vgl. J. Beckenkamp, Die Bildung der Zellenkalke. Sitzungsber. d. phys.-med. Ges. zu Würzburg 1907, Sep.-Abz. S. 27.

Sinne von E. Reusch zur Erklärung der Doppelbrechung läßt sich weder durch den Nachweis des Bedürfnisses nach einer »Spannung« zum Zwecke der Erklärung der Doppelbrechung noch durch den Nachweis einer »Spannung« nach sich ziehenden Ursache rechtfertigen.

Im Falle der optischen Anomalie durch isomorphe Beimengungen wird also die anomale Doppelbrechung nicht durch »feste Lösung«, sondern durch lamellare Verwachsung verschiedener Krystallmassen hervorgerufen.

Der von Brauns¹⁾ beschriebene Topaskrystall besteht aus drei sich optisch verschieden verhaltenden Teilen. Der innerste Teil einer basischen Platte ist homogen und zwar rhombisch; ebenso eine kleine Partie zu beiden Seiten der *b*-Axe, an der Grenze des zweiten gegen den dritten Teil.

An den centralen Teil schließt sich nach außen ein zweiter optisch homogener, anscheinend trikliner Teil mit einer Auslöschungsschiefe von etwa 4° gegen die Diagonale an.

Der dritte Teil, der äußerste Rand, ist optisch nicht homogen; die Auslöschungsschiefe wächst hier von ca. 16° — 20° .

Bei Platten der Randteile parallel zur verticalen Axe fand bereits Brewster eine Auslöschungsschiefe von etwa 2° — 3° gegen die Verticalé. Die dem Bereiche der Prismenflächen angehörenden Partien besitzen also, wie übrigens auch Brauns hervorhebt, nicht die den Prismenflächen zukommende Symmetrie, und deshalb muß man wohl annehmen, daß der Doppelbrechung des Topases noch andere Ursachen zugrunde liegen als für den Alaun angegeben wurde.

Der letzte Teil der Topasmasse hat sich offenbar unter nicht mehr constanten Verhältnissen der Zusammensetzung des äußeren, das Material für den Krystall liefernden Mediums gebildet, und dadurch entstanden nach und nach Krystallmassen mit zunehmender Auslöschungsschiefe.

Der Umstand, daß die triklone Modification in ihren Dimensionen rhombischen Verhältnissen sehr nahe steht, bedingt zunächst die Zwillingbildung mit rhombischer Mimesie, wie wir sie am besten im zweiten Teile, aber auch im dritten Teile erkennen. In zweiter Linie bedingt aber dieselbe Annäherung an rhombische Dimensionen auch, daß sich dem vorigen Zwillingsgesetze entsprechende Molekulargruppen von genau rhombischer Symmetrie bilden. Bei der ersten krystallinischen Ausscheidung werden sich infolge des Bestrebens der gleichmäßigen Abrundung gegen das äußere Medium²⁾ nur genau rhombische Gruppen bilden. Mit der Zunahme der Oberflächengröße wächst jedoch der orientierende Einfluß derjenigen Moleküle, welche in den betreffenden Oktanten auf der äußeren Seite der

1) Optische Anomalien S. 309, Tafel 5, Fig. 134.

2) Vgl. diese Zeitschr. 36, 487.

Gruppe liegen, so daß schließlich die Gruppenbildung ihren rhombischen Charakter verliert. Daß dieser im vorliegenden Falle nicht etwa allein infolge einer mit der Zeit eintretenden Veränderung des Lösungsmittels gestört wird, verrät der Umstand, daß er auch im Gebiete der zweiten Zone auftritt, und zwar auch hier nur da, wo während der Ablagerung dieser rhombischen Partie eine kleine Fläche (010) existierte. Durch diese ging eine Homogenitätsgrenze, und durch die gleichzeitige Einwirkung der zu beiden Seiten dieser Grenze liegenden, verschieden orientierten Moleküle wurde die Gruppenbildung ebenso begünstigt wie im Centrum, wo ebenfalls verschieden orientierte Moleküle nahe bei einander liegen.

V.

Über die Mallardsche Theorie und die Theorie der Molekulargruppen oder der physikalischen Moleküle.

Voigt spricht sich, wie schon erwähnt, bezüglich des Topases gegen die Annahme eines zwillingsartigen Aufbaues aus Individuen von niedrigerer Symmetrie aus. Er schreibt: »So wenig also principiell die Existenz weiterer Analoga zu Boracit und Prehnit zu bestreiten ist, so kann man doch kaum einen anderen centrisch erregbaren und nicht anderweit als Zwilling erwiesenen Krystall mit Sicherheit als ein solches bezeichnen.«¹⁾

Jedoch muß Voigt zugestehen, daß die Marbachsche Deutung (1855) der optischen Anomalien, die später auch von Klocke und namentlich von C. Klein und seiner Schule adoptiert wurde, es trete »vielleicht bei der Bildung größerer Krystalle durch den fortschreitenden Act der Krystallisation eine Spannung der Teile ein, welche in bestimmten Schichten ihre größten Werte annimmt und dort eine merkliche Doppelbrechung und damit eine Wirkung auf polarisiertes Licht bedingt«²⁾, für den Topas versage. Zudem ist, wie aus vorstehenden Angaben hervorgeht, für den zwillingsartigen Aufbau von Baryt und Aragonit durchaus eindeutiges Beweismaterial in erdrückendem Maße von mir schon seit vielen Jahren nachgewiesen. Voigt begründet seinen Standpunkt in der alten, noch von Klocke herrührenden Weise.

Klocke bemerkte³⁾: »Die optischen Untersuchungen E. Mallards haben eine Incongruenz der morphologischen und der optischen Eigenschaften vieler Krystalle in einem über Erwarten großen Umfange constatirt. Die von Mallard zur Erklärung dieser Erscheinung aufgestellte Hypothese: jene Krystalle seien aus mehreren Individuen von niedrigerer

1) S. 408.

2) Pogg. Ann. d. Phys. 1855, 94, 425.

3) N. Jahrb. f. Min. usw. 1880, 1, 53.

Symmetrie, als durch die Form des ganzen Krystalles ausgedrückt sei, zusammengesetzt, würde eine so einschneidende Umgestaltung unserer bisherigen krystallographischen Betrachtungsweise bedingen, daß sie zu einer allseitigen vorsichtigen Prüfung auffordert.«

In gleichem Sinne schreibt Brauns¹⁾: »Auf anderer Seite (Beckenkamp) hat man sich durch asymmetrische, am Baryt, Aragonit usw. beobachtete Ätzfiguren zu der Annahme verleiten lassen, daß die Moleküle dieser Mineralien asymmetrisch seien, ihre Anordnung aber nach der Symmetrie des rhombischen Systems erfolge. Würde man in dieser Weise die Form der Ätzfiguren unter allen Umständen als ausschlaggebend ansehen, so würde es bald dahin kommen, daß man nur noch asymmetrische Krystalle kennt.«

In gleichem Sinne ist wohl auch die Bemerkung von Voigt zu verstehen²⁾: »Eine Anschauung, die mit Ideen von Mallard u. a. verwandt, aber der sonst in der Krystallphysik mit größtem Erfolge benutzten diametral entgegengesetzt ist und jedenfalls in dieser schroffen Form sehr bedenklich ist.«

Sehen wir demnach von anderen, hier nicht zu erörternden Motiven ab, so finden wir von Anfang an bis auf Voigt als innersten Grund für die Ablehnung der Mallardschen Ideen dieselbe Befürchtung: für die Krystallsysteme wurde von Weiß, für die Meroëdrien namentlich von Naumann die Existenzberechtigung nachgewiesen. Dazu kam die mathematisch unangreifbare Ableitung der 32 Symmetrieklassen mit ihrer vortrefflichen Gelegenheit zu weiteren mathematisch-physikalischen Deductionen. Und nun sollen auf einmal 31 von den 32 Klassen gar nicht vorkommen und ihr bisheriger Nachweis auf Täuschung beruhen?

Die Mallardsche Theorie war allerdings in ihrer speciellen Ausführung nicht einwandfrei. Die von mir infolgedessen aufgestellte Theorie der Molekulargruppen ist jedoch frei von diesen Einwänden und auch frei von der schroffen Form der Mallardschen Theorie. Nach der von mir aufgestellten Theorie existieren die Weißschen Systeme auch für streng homogene Massen. Für »quasi homogene« Massen, welche für manche Untersuchungsmethoden auch als homogene gelten können, werden sich im großen und ganzen auch die wichtigsten Unterabteilungen wieder construieren lassen. Bemerkenswert aber bleibt, daß auch die quasi homogenen Massen sich in der Regel zu Zwillingen mit anscheinend noch höherer Symmetrie aggregieren. Da diese Aggregate Ergänzungszwillinge darstellen, so ist deren Heterogenität optisch nicht immer nachweisbar, aber bei anderen Methoden, namentlich bei Ätzfiguren, bei pyroelektrischen und bei magne-

1) Opt. Anom. S. 56.

2) S. 399.

tischen Untersuchungen können diese pseudosymmetrischen Gebilde nicht als homogene Körper behandelt werden.

Das für alle Arten von Zwillingsbildungen maßgebende Princip wurde in meiner Arbeit »Über die Dioxyde der vierten Gruppe« abgeleitet¹⁾.

Die in Verbindung mit dieser Theorie der Gruppenbildung aufgebaute kinetische Krystalltheorie ruht auf einwandfreier Grundlage; ihre bisherigen Resultate sind nicht nur für die Mineralogie, sondern auch für die Physik und Chemie von gleicher Bedeutung. Leider haben die Vertreter der beiden letzteren Disciplinen im allgemeinen nur mehr wenig Föhlung mit der krystallographischen Literatur, so daß es für die Mehrzahl derselben schwierig sein wird, den betreffenden Ausführungen zu folgen und vor allem die Beweiskraft derselben auf Grund eines objectiven Studiums der Originalarbeiten selbst zu beurteilen. Die Arbeiten Fresnels und Mitscherlichs haben schon vor vielen Jahrzehnten den Wert der Krystallographie für den Fortschritt der Physik und Chemie dargetan und es kann nicht fehlen, daß ein weiterer Ausbau der kinetischen Krystallographie das verloren gegangene Interesse wieder zurückrufen wird.

1) Diese Zeitschr. 42, 469.

THE HISTORY OF THE
CITY OF BOSTON
FROM THE FIRST SETTLEMENT
TO THE PRESENT TIME
IN TWO VOLUMES
BY NATHANIEL BENTLEY
VOL. I.
BOSTON: PUBLISHED BY
J. B. ALLEN, 1856.

THE HISTORY OF THE
CITY OF BOSTON
FROM THE FIRST SETTLEMENT
TO THE PRESENT TIME
IN TWO VOLUMES
BY NATHANIEL BENTLEY
VOL. II.
BOSTON: PUBLISHED BY
J. B. ALLEN, 1856.

	Seite
21. <i>F. E. Wright</i> , die Bestimmung der Feldspäte mit Hilfe ihrer Brechungsexponenten.	534
22. <i>Derselbe</i> , eine Modification der Lausaulx'schen Methode zur Beobachtung der Interferenzfiguren unter dem Mikroskope	535
23. <i>R. P. D. Graham</i> , Notiz über zwei interessante Pseudomorphosen in der Sammlung der Mc. Gill-Universität	535
24. <i>K. S. Howard</i> , der Estacado-Aërolith	536
25. <i>A. L. Day</i> , <i>E. S. Shepherd</i> und <i>F. E. Wright</i> , die Kalksilicatreihe der Mineralien.	536
26. <i>E. T. Allen</i> , <i>F. E. Wright</i> und <i>J. K. Clement</i> , Mineralien von der Zusammensetzung $Mg SiO_3$; ein Fall von Tetramorphie	537
27. <i>H. W. Turner</i> , die Quecksilberlagerstätten von Terlingua	538
28. <i>W. Campbell</i> und <i>C. W. Knight</i> , eine mikroskopische Untersuchung über die Kobalt-, Nickel-, Arsen- und Silberlagerstätten von Temiskaming	538
29. <i>O. C. Farrington</i> , Zoisit vom unteren Californien	539
30. <i>H. W. Nichols</i> , neue Concretionsformen	539
31. <i>A. S. Eveland</i> , eine vorläufige Recognoscierung des Mancayan-Suyoc-Mineralgebietes, Lepanto, Philippinen	539
32. <i>L. C. Graton</i> , Überblick über einige Gold- und Zinnerzlager der südlichen Appalachen	540
33. <i>J. E. Spurr</i> , Erzlager des Silver Peak Quadrangle, Nevada . . .	540
34. <i>H. W. Morse</i> , Untersuchungen über Fluorit	541
35. <i>F. Osmond</i> und <i>G. Cartaud</i> , Krystallographie des Eisens	541
36. <i>W. Lindgreen</i> und <i>F. L. Ransome</i> , Geologie und die Goldlager des Cripple Creek-Districtes, Colorado.	541
37. <i>R. D. O. Johnson</i> , ein einzigartiges Bleierzlager	542
38. <i>W. Campbell</i> und <i>C. W. Knight</i> , mikroskopische Untersuchung nickelhaltiger Pyrrhotine	542
39. <i>T. Hewett</i> , ein neues Vorkommen von Vanadin	542
40. <i>F. Zambonini</i> , über die Constitution des Titanit	543
41. <i>F. Millosevich</i> , über einige Mineralien aus dem Aostatal	543

:: VERLAG VON WILHELM ENGELMANN IN LEIPZIG ::

Demnächst erscheint:

Die geologischen Grundlagen der Abstammungslehre

von

Dr. Gustav Steinmann

==== Mit 99 Figuren im Text ====

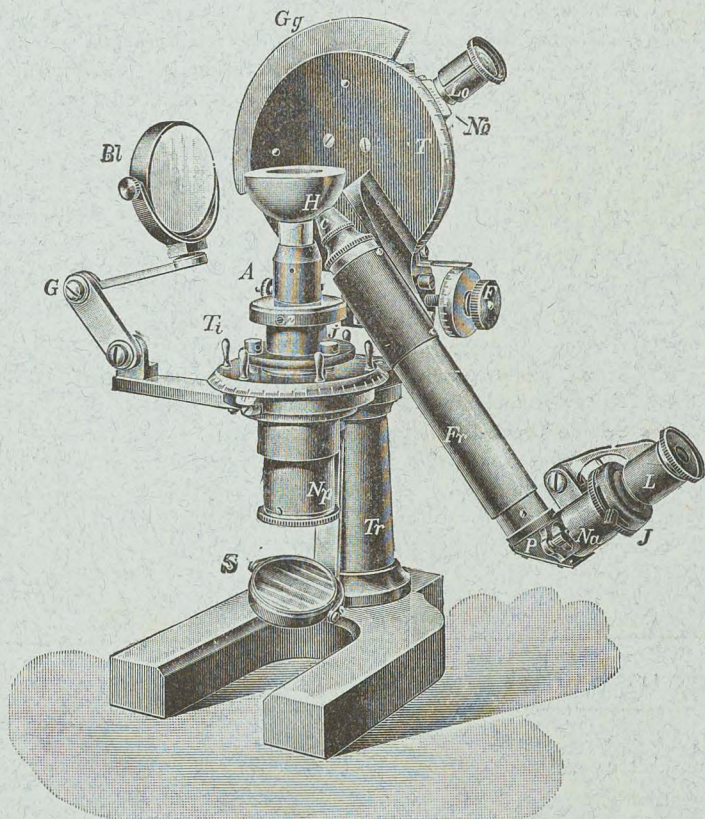
ca. 16 Bogen gr. 8. Geheftet etwa M 6.—; geb. M 7.—.

R. FUESS mechanisch-optische Werkstätten

STEGLITZ b. Berlin.

Neues Refractometer zur Bestimmung grösserer und mikroskopisch kleiner Krystalle.

(C. Klein, Sitzungsber. der Berl. Acad. 1902, S. 113 u. S. 653;
C. Leiss, Z. f. Instr. Kunde, 1902 S. 331; ferner
Tscherma's Mineral. Mittheilungen, Bd. 23. S. 51. 1904.)



Sonderabdrücke der letztgenannten ausführlichen Beschreibung stehen Interessenten, so lange der Vorrat reicht, gern kostenlos zur Verfügung.

Beobachtungs-Fernrohr *Fr* durch Einschalten von *L* zum directen Beobachten des Präparates bei schwacher Vergrößerung eingerichtet. Und diese directe Beobachtung kann von unten her durch die Halbkugel als auch bei vertical gestelltem Fernrohr erfolgen, so dass auch in bequemster Weise **Mineralkörnchen in Gesteinstücken** untersucht werden können. Zu diesem Zweck ist es nur nöthig, an das betr. Gestein eine kleine Fläche anzuschleifen.

Preis des compl. Instrumentes ohne Schränkchen *M* 450.—.

Polirtes Mahagonischränkchen für das Instrument *M* 19.50.

Zur bequemen Ermittlung des Brechungsindices aus dem Grenzwinkel (*w*) der totalen Reflexion ist für die Halbkugel des bei vorgenanntem Refractometer benutzten Glas (*N*) in der Schrift »Die Optischen Instrumente« u. s. w. (Leipzig bei Wilhelm Engelmann erschienen) S. 363—367 eine Tabelle gegeben.